

⑤

Int. Cl.:

C 07 c, 31/18

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



⑥

Deutsche Kl.: 12 o, 5/03

⑩

⑪

⑲

⑳

㉔

# Offenlegungsschrift 2 043 349

Aktenzeichen: P 20 43 349.2

Anmeldetag: 1. September 1970

Offenlegungstag: 9. März 1972

Ausstellungspriorität: —

③

Unionspriorität

③

Datum: —

③

Land: —

③

Aktenzeichen: —

⑤

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol

⑥

Zusatz zu: —

⑥

Ausscheidung aus: —

⑦

Anmelder: Nissan Kagaku Kogyo K. K., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dr.-Ing.;  
Stockmair, W., Dr.-Ing.; Patentanwälte, 8000 München

⑦

Als Erfinder benannt: Murata, Atsuo; Kobayashi, Hiroshi; Tokio

DT 2043349

Patentanwälte  
Dipl.-Ing. A. Grünecker  
Dr.-Ing. H. Kinkeldey  
Dr.-Ing. W. Stockmair  
8 München 22, Maximilianstr. 43

31. Aug. 1970

NISSAN KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA,  
No. 7-1, 3-chome, Kanda Nishiki-cho,  
Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

---

Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol aus  $\gamma$ -Butyrolacton. 1,4-Butandiol ist eine bekannte Verbindung, die sich als Lösungsmittel oder als Weichmacher für Epoxyharze eignet. Ferner ist diese Verbindung ein Rohmaterial für Polyurethan-Fasern sowie ein Zwischenprodukt zur Herstellung von Tetrahydrofuran.

Erfindungsgemäss wird  $\gamma$ -Butyrolacton, das in einfacher und billiger Weise durch Reduktion von Maleinsäureanhydrid mit Wasserstoff hergestellt werden kann, als Ausgangsmaterial verwendet.

Der Zweck der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol in einer hohen Ausbeute zur Verfügung zu stellen, und zwar durch selektive reduzierende Hydrierung von  $\gamma$ -Butyrolacton in Gegenwart eines Kupferoxyd/Chromoxyd-Katalysators, wobei das  $\gamma$ -Butyrolacton aus Maleinsäureanhydrid durch Reduktion mit Wasserstoff hergestellt werden kann.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass beim Fehlen eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels die Reaktionstemperatur in extremer Weise die Selektivität hinsichtlich der Bildung von 1,4-Butandiol bei der vorstehend geschilderten Reaktion beeinflusst. Es ist sehr wichtig, die Reaktionstemperatur zwischen 180 und 230°C zu halten, um in selektiver Weise 1,4-Butandiol in wirtschaftlich hohen Ausbeuten zu erzielen.

Es wurde ferner gefunden, dass eine kleine Menge Bernsteinsäure und Bernsteinsäureanhydrid, wobei diese Verbindungen als Verunreinigungen in dem  $\gamma$ -Butyrolacton vorliegen, sowie der Wassergehalt in dem Reaktionssystem eine nachteilige Wirkung auf die Ausbeute an 1,4-Butandiol ausüben. Daher müssen die Säure und das Anhydrid zusammen unterhalb 0,5 Gewichts-% gehalten werden, während der Wassergehalt auf weniger als 1 Gewichts-% herabgedrückt werden muss.

Es wurde die Wirkung der Reaktionstemperatur auf die Ausbeute an 1,4-Butandiol untersucht. Zu diesem Zweck wurde der Kupferoxyd/Chromoxyd-Katalysator in einer Menge von 20 Gewichts-%, bezogen auf das  $\gamma$ -Butyrolacton, reinem  $\gamma$ -Butyrolacton zugesetzt, worauf bei verschiedenen Temperaturen hydriert wurde, und zwar bei 150, 170, 190, 200, 210, 220,

230 und 250°C. Die Hydrierungszeit beträgt 5 Stunden. Es wurde unter einem Wasserstoffdruck von 120 kg/cm<sup>2</sup> gearbeitet. Die Ergebnisse sind in Figur 1 zusammengefasst.

Wenn auch der Kupferoxyd/Chromoxyd-Katalysator eine reduktive Hydrierung von  $\gamma$ -Butyrolacton bei einer Temperatur von mehr als 150°C bewirkt, so wird dennoch 1,4-Butandiol bei einer Temperatur unterhalb 180°C mit einer zu geringen Geschwindigkeit erzeugt. Beispielsweise beträgt die 1,4-Butandiol-Erzeugungsgeschwindigkeit bei 170°C nur ungefähr 40 % der Geschwindigkeit bei 200°C und liegt bei 150°C bei weniger als 1/10 des zuerst angegebenen Wertes. Daher ist eine derartig niedrige Temperatur für eine Verfahrensdurchführung in technischem Maßstabe ungeeignet. Andererseits nimmt bei einer Temperatur von mehr als 230°C die katalytische Aktivität schnell ab, wobei die Aktivität der reduktiven Hydrierung innerhalb einiger Stunden verloren geht. Eine Analyse des Rückstandes des bei einer derartig hohen Temperatur eingesetzten Katalysators zeigt, dass etwas metallisches Kupfer gebildet worden ist. Daher wird bei derartig hohen Temperaturen die Ausbeute gering. Der Katalysator kann nicht ohne Regenerierung erneut verwendet werden.

Es ist bekannt, dass der gebrauchte Kupferoxyd/Chromoxyd-Katalysator, der seine Aktivität verloren hat, in der Weise regeneriert werden kann, dass er in Luft geröstet wird. Es ist jedoch sehr aufwendig und unwirtschaftlich, den Katalysator nach einem oder nach zwei Zyklen zum Zwecke der Regenerierung zu rösten. Ein derartiges Vorgehen eignet sich nicht für eine Verfahrensdurchführung in technischem Maßstabe. Ferner kann die Aktivität durch Rösten in Luft nicht in ausreichendem Maße wiederhergestellt werden.

Erfindungsgemäss wird daher die Reaktionstemperatur auf 180 - 230°C begrenzt. Innerhalb dieses Temperaturbereiches kann nicht nur 1,4-Butandiol in hoher Ausbeute erhalten werden, sondern es kann auch die Herabsetzung der Aktivität des Kupferoxyd/Chromoxyd-Katalysators praktisch vermieden werden. Die Lebensdauer des Katalysators lässt sich merklich verlängern.

Der Kupferoxyd/Chromoxyd-Katalysator wird häufig als Katalysator zur Herstellung höherer Alkohole durch reduzierende Hydrierung höherer Fettsäureester oder zur Durchführung von anderen reduzierenden Reaktionen eingesetzt. Bei der Durchführung dieser reduzierenden Hydrierungsverfahren ist es gewöhnlich empfehlenswert, den Katalysator bei Temperaturen einzusetzen, die vergleichsweise höher als 230°C sind. Jedoch wird bei diesen Temperaturen kaum eine schnelle Abnahme der Aktivität festgestellt.

Bei der reduzierenden Hydrierung von  $\gamma$ -Butyrolacton nimmt jedoch die Aktivität abrupt bei Temperaturen von mehr als 230°C in der vorstehend geschilderten Weise ab. Diese abrupte Abnahme der Aktivität ist eine besondere Erscheinung bei der Reduktion von  $\gamma$ -Butyrolacton, die erfindungsgemäss zuerst beobachtet worden ist.

Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass  $\gamma$ -Butyrolacton mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 180 und 230°C in Gegenwart eines Kupferoxyd/Chromoxyd-Katalysators reduziert wird. Auf diese Weise kann 1,4-Butandiol selektiv in hoher Ausbeute sowie in wirtschaftlicher Weise hergestellt werden.

Zur Beobachtung der Wirkungen der erwähnten Verunreinigungen,

d.h. der Wirkungen von Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid und Wasser in dem Ausgangs- $\gamma$ -Butyrolacton, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:  $\gamma$ -Butyrolacton mit verschiedenen Mengen an diesen Verunreinigungen wird in Gegenwart eines Kupferoxyd/Chromoxyd-Katalysators (20 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des  $\gamma$ -Butyrolactons) bei einer Temperatur von 200°C unter einem Wasserstoffdruck von 120 kg/cm<sup>2</sup> während einer Zeitspanne von 5 Stunden hydriert. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden mit den Ergebnissen verglichen, die bei der Verwendung von reinem  $\gamma$ -Butyrolacton erhalten werden. Die Figur 2 zeigt die Beziehung zwischen den Gehalten an Säuren und der Ausbeute an 1,4-Butandiol, während die Figur 3 die Beziehung zwischen dem Wassergehalt und der Ausbeute wiedergibt.

Wie aus den beiden Zeichnungen ersichtlich ist, üben alle Säuren, mit Ausnahme von Buttersäure, in erheblichem Maße eine nachteilige Wirkung aus. Das Vorliegen von Wasser in einer Menge von mehr als 1 % setzt in merklicher Weise die Ausbeute an  $\gamma$ -Butyrolacton herab. Daher muss der Wassergehalt unterhalb 1 Gewichts-% gehalten werden. Maleinsäureanhydrid übt eine erhebliche nachteilige Wirkung aus, jedoch enthält  $\gamma$ -Butyrolacton, das aus Maleinsäureanhydrid durch Wasserstoffreduktion hergestellt worden ist, keine merklichen Mengen an Maleinsäureanhydrid, so dass diese Verbindung keine nachteiligen Wirkungen ausüben kann.

Es ist bekannt, dass der Kupferchromit-Katalysator in nachteiliger Weise durch verschiedene Säuren beeinflusst wird.

Es wurde gefunden, dass Buttersäure, die eine Monocarbonsäure ist und die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen wie

Bernsteinsäure und Bernsteinsäureanhydrid aufweist, keine Wirkung in einer Menge von 5 % ausübt, wie aus Figur 2 hervorgeht. Demgegenüber zeigen Bernsteinsäure und Bernsteinsäureanhydrid, die in unvermeidbarer Weise während der Bildung von  $\gamma$ -Butyrolacton aus Maleinsäureanhydrid durch Wasserstoffreduktion gebildet werden, eine extrem nachteilige Wirkung auf die Reduktion von  $\gamma$ -Butyrolacton, und zwar auch dann, wenn die Menge an diesen Verunreinigungen unterhalb 0,5 % liegt. Diese Tatsache wurde erfindungsgemäss zum ersten Mal erkannt.

Wie vorstehend erwähnt, unterbrechen Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid und Wasser in extremer Weise die Reaktion, und zwar auch bei einem Vorliegen in einer sehr kleinen Menge. Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid und Wasser müssen so weit wie möglich aus dem  $\gamma$ -Butyrolacton-Ausgangsmaterial entfernt werden, das aus Maleinsäureanhydrid durch Wasserstoffreduktion hergestellt worden ist.

Wasser in dem Butyrolacton kann durch einfaches Rektifizieren oder durch Entwässern mit wasserfreiem Calciumchlorid oder Natriumsulfat entfernt werden. Bernsteinsäure sowie deren Anhydrid können durch einfaches Rektifizieren sowie durch Verestern mit Alkohol in Gegenwart eines sauren Katalysators beseitigt werden. Diese Ester zweibasischer Säuren können in dem System, ohne nachteilige Wirkungen auszuüben, vorliegen.

Es wurde gefunden, dass zur Erzeugung von reinem 1,4-Butandiol in hohen Ausbeuten durch katalytische Hydrierung von  $\gamma$ -Butyrolacton unter Verwendung eines Katalysators aus Kupferoxyd und Chromoxyd es von Bedeutung ist, die Reaktionstemperatur zwischen 180 und 230°C zu halten, wobei der Gehalt

an Bernsteinsäure und Bernsteinsäureanhydrid in dem  $\gamma$ -Butyrolacton nicht mehr als 0,5 % betragen darf. Der Wassergehalt des  $\gamma$ -Butyrolactons muss unterhalb 1,0 % liegen.

Der Kupferoxyd/Chromoxyd-Katalysator, der zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens eingesetzt wird, kann nach dem Verfahren von Adkins et al hergestellt werden (vergleiche "Journal of the American Chemical Society", Band 54, 1092 (1931)). Da dieses Verfahren vielfach modifiziert worden ist, kann man bei der Auswahl eines entsprechenden Verfahrens bessere Ergebnisse erzielen.

Die Reduktion von  $\gamma$ -Butyrolacton mit Wasserstoff in Gegenwart eines Kupferoxyd/Chromoxyd-Katalysators gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren wird unter einem Wasserstoffdruck von 50 - 300 kg/cm<sup>2</sup> und vorzugsweise unter einem Druck von 100 - 250 kg/cm<sup>2</sup> durchgeführt. Es ist vorzuziehen, den Kupferoxyd/Chromoxyd-Katalysator in einer Menge von mehr als 15 %, bezogen auf das  $\gamma$ -Butyrolacton, einzusetzen. Die Reaktionszeit liegt in zweckmässiger Weise im allgemeinen zwischen 3 und 10 Stunden. Allerdings kann die Reaktionszeit je nach dem Katalysator sowie je nach den Reaktionsbedingungen schwanken.

Wahrscheinlich liegt in dem nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten 1,4-Butandiol eine sehr kleine Menge an hochsiedenden Materialien vor, und zwar neben nicht-umgesetztem  $\gamma$ -Butyrolacton. Es wurden jedoch keine Monocarbonsäuren, wie beispielsweise Propionsäure, Buttersäure etc. sowie keine Monoalkohole, wie beispielsweise Propanol und Butanol, festgestellt. Daher lässt sich ein 1,4-Butandiol mit einer sehr hohen Reinheit in einfacher Weise aus dem Rohprodukt durch einfache Destillation abtrennen.



Beispiel 1Herstellung des Katalysators

252 g Ammoniumbichromat werden in 1 l Wasser gelöst, dem solange konzentriertes flüssiges Ammoniak zugesetzt wird, bis die Farbe der Lösung von orange nach gelb umgeschlagen hat. Diese Lösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, worauf eine Lösung aus 483 g Kupfernitrat-Trihydrat in 600 ml Wasser unter Rühren zugesetzt wird. Die gebildeten rötlich-braunen Niederschläge werden unter Absaugen filtriert und bei ungefähr 100°C während einer Zeitspanne von 24 Stunden getrocknet. Das Produkt wird pulverisiert und bei ungefähr 350°C zur Gewinnung von 250 g eines Kupferoxyd/Chromoxyd-Katalysators geröstet.

Herstellung von  $\gamma$ -Butyrolacton

Der nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellte Katalysator wird pelletisiert und in einen Reaktor mit einem Volumen von 30 ml eingefüllt. Der Reaktor wird auf 300°C erhitzt, worauf ein Wasserstoffstrom durchgeschickt wird, um den Katalysator zu reduzieren. Dann wird Maleinsäureanhydrid in einer Menge von 10 g/Stunde durchgeschickt. Wasserstoff wird in einer Menge von 12 l/Stunde (unter Standardbedingungen) durchgeführt. Die Durchführung erfolgt jeweils während einer Zeitspanne von 50 Stunden. Auf diese Weise wird Maleinsäureanhydrid zu  $\gamma$ -Butyrolacton in der Gasphase reduziert. 455 g des erhaltenen Produktes werden destilliert, um das ganze  $\gamma$ -Butyrolacton in dem Reaktionsprodukt zu sammeln. Es wird die Fraktion gesammelt, die zwischen 120 und 130°C unter einem Druck von 110 mm Hg siedet. Man erhält 320 g eines rohen  $\gamma$ -Butyrolactons. Dieses rohe  $\gamma$ -Butyro-

lacton enthält 1,5 % Wasser und 1,3 % zweibasische Säuren, wie beispielsweise Bernsteinsäureanhydrid, Bernsteinsäure und dergleichen. Dieses rohe  $\gamma$ -Butyrolacton wird rektifiziert, und zwar unter Verwendung einer aus 50 Böden bestehenden Kolonne sowie unter Einhaltung eines Rückflussverhältnisses von 5:1. Dabei erhält man 120 g  $\gamma$ -Butyrolacton mit einem Siedepunkt von 96°C unter einem Druck von 20 mm Hg. Der Wassergehalt dieses  $\gamma$ -Butyrolactons beträgt 0,1 %, während der Gehalt der Summe an Bernsteinsäureanhydrid, Bernsteinsäure oder dergleichen unterhalb 0,1 % liegt.

#### Herstellung von 1,4-Butandiol

In einen 300 ml-Autoklaven, der mit einem elektromagnetischen Rührer versehen ist, werden 80 g des gereinigten  $\gamma$ -Butyrolactons und 12 g des vorstehend beschriebenen Kupferoxyd/Chromoxyd-Katalysators eingeführt, worauf der Autoklav schnell auf 200°C erhitzt wird. Unmittelbar nach dem Erhitzen wird Wasserstoff unter einem Druck von 120 kg/cm<sup>2</sup> unter Rühren eingeführt. Die Reaktion wird während einer Zeitspanne von 8 Stunden fortschreiten gelassen, wobei kontinuierlich Wasserstoff eingeführt wird. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Autoklaven herausgenommen, worauf der Katalysator von der Reaktionsmischung abfiltriert wird. Der Filterkuchen wird mit Äthanol gewaschen. Das zuvor erhaltene Filtrat sowie die Waschlösung werden vereinigt. Das 1,4-Butandiol in der gemischten Lösung wird analysiert. Die Ausbeute an 1,4-Butandiol beträgt 54 g entsprechend 86 % der theoretischen Ausbeute.

Der filtrierte Katalysator wird gewaschen und weitere 4 Mal in einer ähnlichen Weise wie zuvor beschrieben verwendet. Die Ausbeuten an 1,4-Butandiol betragen 85 - 89 %. Eine

merkliche Abnahme der katalytischen Aktivität kann nicht festgestellt werden.

#### Beispiel 2

80 g des rohen  $\gamma$ -Butyrolactons, das in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 erhalten worden ist, werden mit 12 g Methanol in Gegenwart von 4 g eines Kationenaustauscherharzes verestert. Die Veresterung erfolgt bei einer Temperatur von 80°C während einer Zeitspanne von 5 Stunden. Der auf diese Weise erhaltene Ester wird zur Entfernung von Methanol und Wasser rektifiziert. Das erhaltene gereinigte  $\gamma$ -Butyrolacton wird mit Wasserstoff nach der in Beispiel 1 beschriebenen Weise reduziert. Dabei erhält man 74 g 1,4-Butandiol. Diese Ausbeute entspricht 89 % der Theorie.

#### Vergleichsversuch 1

In einen 300 ml-Autoklaven, der mit einem elektromagnetischen Rührer versehen ist, werden 80 g des gleichen gereinigten  $\gamma$ -Butyrolactons und 16 g des gleichen Kupferoxyd/Chromoxyd-Katalysators gemäss Beispiel 1 eingefüllt. Der Autoklav wird schnell auf 250°C erhitzt. Unmittelbar nach dem Erhitzen wird Wasserstoff unter einem Druck von 120 kg/cm<sup>2</sup> eingeführt. Die Reaktion wird während einer Zeitspanne von 8 Stunden fort-schreiten gelassen. Man stellt fest, dass ungefähr 2 Stunden nach Beginn der Reaktion die Absorption von Wasserstoff abrupt abzunehmen beginnt. 4 Stunden später ist die Absorption von Wasserstoff praktisch beendet. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wird der Inhalt herausgenommen, worauf der Katalysator ab-filtriert wird. Der Filterkuchen wird mit Äthanol gewaschen. Das zuvor erhaltene Filtrat und die Waschlösung werden zusammen vermischt. Das 1,4-Butandiol in der gemischten Lösung wird bestimmt. Die Ausbeute an 1,4-Butandiol beträgt 30,7 g ent-

sprechend 36 % der Theorie.

Der filtrierte Katalysator besitzt nach dem Waschen ein rötliches Aussehen im Gegensatz zu der schwarzen Farbe des frischen Katalysators. Das Vorliegen von etwas metallischem Kupfer wird durch Röntgenstrahlen-Analyse festgestellt.

Der wiedergewonnene Katalysator wird wiederholt in einer Weise verwendet, die der vorstehend beschriebenen ähnlich ist. Es ist jedoch keine Absorption von Wasserstoff festzustellen. Die katalytische Aktivität ist praktisch verloren gegangen.

#### Vergleichsversuch 2

80 g des rohen  $\gamma$ -Butyrolactons, das gemäss Beispiel 1 erhalten worden ist, werden mit Wasserstoff in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 reduziert. Dabei werden nur 18 g 1,4-Butandiol erzeugt. Diese Ausbeute entspricht 21 % der Theorie.

## Patentanspruch

=====

Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol durch Hydrierung von  $\gamma$ -Butyrolacton in Gegenwart eines Katalysators aus Kupferoxyd und Chromoxyd unter Überatmosphärendruck in flüssiger Phase, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei einer Temperatur zwischen 180 und 230°C durchgeführt wird, wobei die Menge an Bernsteinsäureanhydrid und Bernsteinsäure in dem  $\gamma$ -Butyrolacton unterhalb 0,5 Gewichts-% und der Wassergehalt des  $\gamma$ -Butyrolactons unterhalb 1 Gewichts-% gehalten werden.

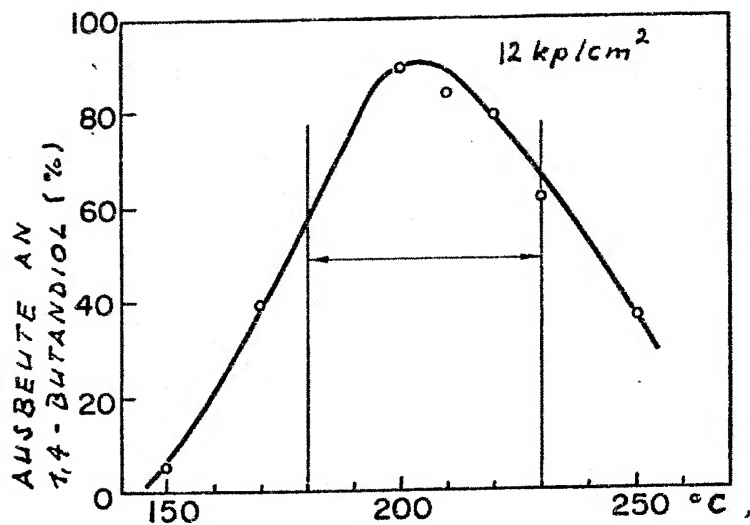


FIG. 1

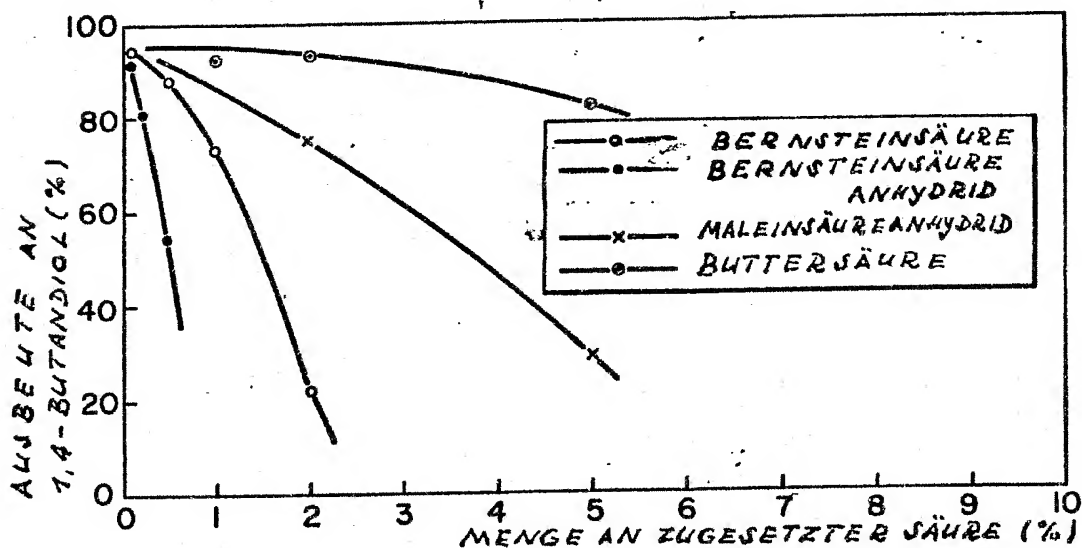


FIG. 2

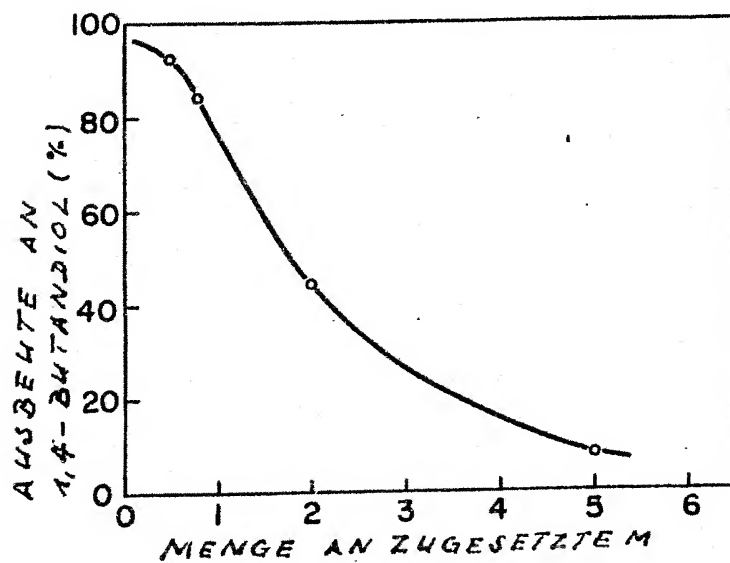


FIG. 3